

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN



(11)Publication number : 2003-342310

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

C08F 2/44

C08F 20/30

C08F290/06

G03C 1/73

(21)Application number : 2002-153597

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 28.05.2002

(72)Inventor : IZUMI SHINOBU

MORI RIKIHIRO

MOMOTA JUNJI

(54) POLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerizable composition that gives a photochromic polymer excellent in storage stability, and color density and fading speed in photochromicity.

SOLUTION: The polymerizable composition comprises a photochromic compound and a radical-polymerizable monomer with a viscosity of ≥ 60 cP at 25° C. The polymerizable monomer contains a polymerizable monomer having an aromatic group e.g. 2,2-bis(4-methacryloyloxyethoxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-methacryloyloxypentaethoxyphenyl)propane, α -methylstyrene dimer or the like. The radical-polymerizable monomer having the aromatic group accounts for ≥ 45 wt.% of the radical-polymerizable monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-342310
(P2003-342310A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 2 H 1 2 3
20/30		20/30	4 J 0 1 1
290/06		290/06	4 J 0 2 7
G 0 3 C 1/73	5 0 3	G 0 3 C 1/73	5 0 3 4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-153597 (P2002-153597)

(22) 出願日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県周南市御影町1番1号

(72) 発明者 和泉 忍

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72) 発明者 森 力宏

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72) 発明者 百田 潤二

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性組成物

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、かつフォトクロミック作用の発色濃度および退色速度に優れたフォトクロミック重合体を与える重合性組成物を提供する。

【解決手段】 フォトクロミック化合物と25℃での粘度が60cP以上のラジカル重合性単量体とよりなる重合性組成物であって、該ラジカル重合性単量体が芳香族基を有するラジカル重合性単量体、例えば、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、 α -メチルスチレンダイマー等を含み、かつ該ラジカル重合性単量体中に占める該芳香族基を有するラジカル重合性単量体の割合が45重量%以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フォトクロミック化合物と25℃での粘度が60cP以上のラジカル重合性単量体とよりなり、該ラジカル重合性単量体が芳香族基を有するラジカル重合性単量体を含み、かつ該ラジカル重合性単量体中に占める該芳香族基を有するラジカル重合性単量体の割合が45重量%以上であることを特徴とするフォトクロミック重合性組成物。

【請求項2】 請求項1記載のフォトクロミック重合性組成物の重合体よりなるフォトクロミック重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、保存安定性に優れ、なおかつフォトクロミック作用の発色濃度および退色速度に優れたフォトクロミック重合体を与える重合性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 フォトクロミズムとは、ここ数年来注目されてきた現象であって、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり（発色という）、光の照射をやめて暗所におくと元の色に戻る（退色という）可逆作用のことである。この性質を有する化合物はフォトクロミック化合物と呼ばれている。

【0003】 フォトクロミック性を有する重合体の製造方法としては、フォトクロミック化合物をラジカル重合性単量体に分散させ硬化させる技術が多数報告されている。こうして得られたフォトクロミック重合体は、例えばサングラスなどに実用化されている。また、フォトクロミック化合物を含有するラジカル重合性単量体を重合体表面にコーティングし硬化させることによって、重合体に簡便にフォトクロミック性を付与する方法も提案されている。この方法の場合、重合体表面に形成するフォトクロミック化合物を含むコート層の厚みが薄い。したがって、実用的な発色濃度のフォトクロミック重合体を得るためには、コート層中にフォトクロミック化合物を高濃度で含有させる必要がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者等らが、フォトクロミック化合物をラジカル重合性単量体に分散させて保存したところ、時間の経過にしたがってフォトクロミック化合物が析出するという問題が発生することが明らかとなった。そして、フォトクロミック化合物の析出は、フォトクロミック化合物の含有量がラジカル重合性単量体100重量部に対して2重量部以上のときに、より顕著となることが判明した。

【0005】 したがって、本発明の目的は、ラジカル重合性単量体中で過飽和溶解状態にあるフォトクロミック化合物の析出を抑制して保存安定性を向上させ、なお且つフォトクロミック作用の発色濃度および退色速度に優

れた重合性単量体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行ってきた。その結果、フォトクロミック化合物を溶解させるラジカル重合性単量体が特定の粘度以上であり、且つ該ラジカル重合性単量体が45重量%以上の芳香族基を有するラジカル重合性単量体を含んでいる場合には、過飽和溶解状態にあるフォトクロミック化合物の析出を抑制でき、なお且つフォトクロミック作用の発色濃度および退色速度に優れたものとなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、フォトクロミック化合物と25℃での粘度が60cP以上のラジカル重合性単量体とよりなり、該ラジカル重合性単量体が芳香族基を有するラジカル重合性単量体を含み、かつ該ラジカル重合性単量体中に占める該芳香族基を有するラジカル重合性単量体の割合が45重量%以上であることを特徴とするフォトクロミック重合性組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明においては、ラジカル重合性単量体の粘度が25℃において60cP以上であることが必要である。ラジカル重合性単量体の粘度が25℃において60cP未満のときには、該フォトクロミック重合性組成物を光学材料の表面にコーティングし硬化させることが困難であり、且つフォトクロミック化合物の過飽和溶解状態が不安定なためフォトクロミック化合物が析出しやすくなり、保存安定性が悪化する。また、該ラジカル重合性単量体の粘度が25℃において1000cPを越えるときには該フォトクロミック重合性組成物を光学材料の表面に均一にコーティングさせることが困難となることから、ラジカル重合性単量体の粘度は60～1000cPの範囲であることが好ましい。

【0009】 ラジカル重合性単量体は、通常2種以上を組み合わせて使用することが多く、この場合、ある種のラジカル重合性単量体の粘度が上記値未満であってもラジカル重合性単量体全体としての粘度が上記値以上であれば良い。

【0010】 さらに、本発明においては、上記のラジカル重合性単量体が芳香族基を有するラジカル重合性単量体を含み、かつ該ラジカル重合性単量体中に占める該芳香族基を有するラジカル重合性単量体の割合が45重量%以上である必要がある。芳香族基を有するラジカル重合性単量体の割合が45重量%未満のときにはフォトクロミック化合物の過飽和溶解状態が十分に安定化されないため、析出が抑えられずに保存安定性が低くなる。

【0011】 芳香族基を有するラジカル重合性単量体の割合が45重量%以上であれば、本発明の効果を得ることができるが、より良好な保存安定性を得るためには、芳香族基を有するラジカル重合性単量体の割合が多ければ多いほどよいが、良好なフォトクロミック性能を得る

ためには該単量体の割合が50重量%～80重量%の範囲内であることが好ましい。

【0012】本発明において、ラジカル重合性単量体の一部として使用される芳香族基を有するラジカル重合性単量体としては、分子中に芳香族基を有するものであれば公知のものを特に制限なく使用することができる。芳香族基としては、置換基を有していても良いベンゼン環から誘導される1価または2価の基、置換基を有していてもよいナフタレン環から誘導される1価または2価の基を挙げることができる。これらベンゼン環またはナフタレン環の置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、ハロゲン原子等を挙*

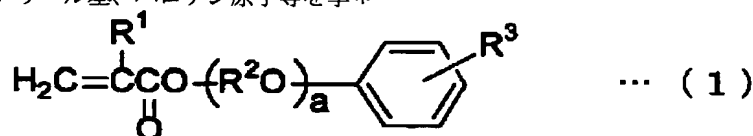
*げることができる。これらの芳香族基を具体的に例示すれば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フェニレン基等を挙げることができる。

【0013】本発明においては、芳香族基を有するラジカル重合性単量体としては、入手の容易さや重合性の良さから下記式(1)、(2)および(3)で示される化合物を好適に使用することができる。

(a) 下記一般式(1)

【0014】

【化1】

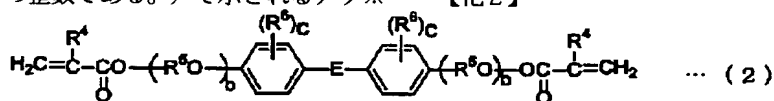


【0015】(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 はエチレン基もしくはプロピレン基であり、 R^3 はハロゲン原子または炭素数1～10のアルキル基であり、 a は1～20の整数である。)で示されるアク*

※リレート化合物またはメタクリレート化合物、(b) 下記一般式(2)

【0016】

【化2】

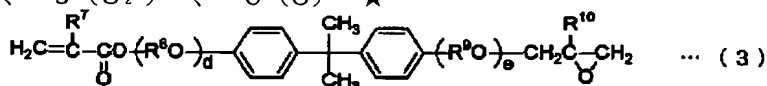


【0017】(式中、 R^4 はそれぞれ同種または異種の水素原子またはメチル基であり、 R^5 はエチレン基もしくはプロピレン基であり、 b はそれぞれ独立に0～10の整数であり、 R^6 はそれぞれアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基またはハロゲン原子であり、 c は R^6 の置換基数を示す0～4の整数であり、 E は酸素原子、硫黄原子、 $-\text{S}(\text{O}_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{O})$ 、

★ $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ から選ばれるいずれかの基である)で示されるジアクリレート化合物またはジメタクリレート化合物、(c) 下記一般式(3)

【0018】

【化3】



【0019】(式中、 R^7 および R^{10} は、それぞれ同種または異種の水素原子またはメチル基であり、 R^8 および R^9 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキレン基であり、 d および e はそれぞれ独立に0または1の整数である。)で示されるエポキシ基含有アクリレート化合物またはメタクリレート化合物などを挙げることができる。

【0020】一般式(1)で示されるアクリレート化合物またはメタクリレート化合物を具体的に例示すると、ノニルフェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシノナエチレングリコールメタクリレート、ノニルフェノキシテトラプロピレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシテトラプロピレングリコールメタクリレート、ノニルフェノキシノナプロピレングリコールメタクリレート等が挙げられる。

【0021】一般式(2)で示されるジアクリレート化合物またはジメタクリレート化合物を具体的に例示すると、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0022】また上記構造式で示される化合物の他に

も、スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンダイマー、プロモスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル化合物なども好適に用い得る単量体として挙げられる。

【0023】上記の芳香族基を有するラジカル重合性単量体の中でも、後述のフォトクロミック化合物とラジカル重合性単量体との混合物を重合して得られるフォトクロミック重合体のフォトクロミック性の発色濃度、退色速度を勘案すれば、芳香族基を有するラジカル重合性単量体としては前記一般式(2)で示されるジアクリレート化合物またはジメタクリレート化合物を、芳香族基を有するラジカル重合性単量体中に占める割合で35~100重量%の範囲で使用することが好ましい。

【0024】本発明におけるラジカル重合性単量体として、上記した芳香族基を有するラジカル重合性単量体と共に芳香族基を有しないラジカル重合性単量体を用いることができる。芳香族基を有さないラジカル重合性単量体は、ラジカル重合性基を有する公知の単量体が特に制限なく使用される。ラジカル重合性基としては、アクリレート基、メタクリレート基およびビニル基などが挙げられる。

【0025】このような芳香族基を有さないラジカル重合性単量体としては、例えばトリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ウレタンオリゴマーテトラアクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサメタクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート等の多官能モノマー、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、1,9-ノニレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート等

の2官能モノマー、平均分子量526のポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量360のポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量475のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量1000のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量375のポリプロピレングリコールメタアクリレート、平均分子量430のポリプロピレンメタアクリレート、平均分子量622のポリプロピレンメタアクリレート、平均分子量620のメチルエーテルポリプロピレングリコールメタアクリレート、平均分子量566のポリテトラメチレングリコールメタアクリレート、平均分子量2034のオクチルフェニルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量610のノニルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量640のメチルエーテルポリエチレンチオグリコールメタアクリレート、平均分子量498のパーフルオロヘプチルエチレングリコールメタアクリレート、トリアルキレングリコールジアクリレート、テトラアルキレングリコールジアクリレート、ノニルアルキレングリコールジアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアシルメタクリレート、ラウリルメタアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート等の単官能モノマーや、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよび平均分子量540のグリシジルオキシポリエチレングリコールメタアクリレート等のエポキシ系モノマーや、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタクリロキシメチル)ジメチルエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン等のシリルモノマーや分子量2500~3500の4官能ポリエステルオリゴマー(ダイセルユーシービー社、EB80等)、分子量6000~8000の4官能ポリエステルオリゴマー(ダイセルユーシービー社、EB450等)、分子量45000~55000の6官能ポリエステルオリゴマー(ダイセルユーシービー社、EB1830等)、平均分子量10000の4官能ポリエステルオリゴマー(第一工業製薬社、GX8488B等)等のポリエステルオリゴマー等を挙げることができる。

【0026】次に、本発明の重合性組成物におけるフォトクロミック化合物は、フォトクロミック性を有するこ

10

20

30

40

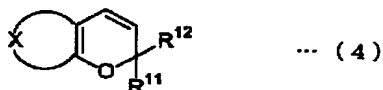
50

とが知られているフルギド化合物、フルギミド化合物、クロメン化合物、スピロオキサジン化合物等の公知の有機化合物を何ら制限なく用いることができる。特に、優れたフォトクロミック性を有するという点でクロメン骨格を有するクロメン化合物を好適に用いることができる。さらにその中でも置換もしくは非置換のフェニル基を少なくとも1つ有するクロメン化合物は、クロメン化合物と後述する芳香族化合物とを構成成分とする分子化合物を形成することができ、該分子化合物は本発明におけるラジカル重合性単量体に対する溶解性が高く、かつ本発明による保存安定効果が大きいため、特に好適に用いることができる。

【0027】さらに、その発色濃度、退色速度、耐久性等の各種フォトクロミック特性が特に良好なクロメン化合物として、下記一般式(4)で示される化合物を好適に用いることができる。

【0028】

【化4】



【0029】なお、前記式(4)中の R^{11} および R^{12} は、それぞれ置換若しくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換の芳香族複素環基であり、下記式(5)

【0030】

【化5】



【0031】で示される2価の基は、前記式(4)中の2H-ピラン環に縮合するベンゼン環を有し、そして置換基を有していてもよい2価の縮合多環式有機基である。

【0032】上記 R^{11} または R^{12} で示されるアリール基および芳香族複素環基としては、フェニル基、1-または2-ナフチル基、2-または3-フリル基、2-または3-チエニル基、2-または3-ピロリジル基等を挙げることができる。

【0033】また、上記 R^{11} または R^{12} で示されるアリール基および芳香族複素環基の置換基は特に限定されないが、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、置換若しくは非置換のアミノ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、アラルキル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、シアノメチル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、および、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子でアリール基と結合する置換もしくは非置換の複素環基、または該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合し

た縮合複素環基を挙げることができる。

【0034】なお、上記の置換基の説明中における複素環基にはアリール基に結合する窒素原子の他にさらに酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子が存在していてもよい。

【0035】また、上記の置換基の説明中におけるアリール基および複素環基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、シアノ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、アラルキル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、シアノメチル基、アリールスルホニル基、およびアルキルスルホニル基等を挙げることができる。

【0036】また、同じく上記の置換基の説明中におけるアミノ基の置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、シアノ基、アリール基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、アラルキル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、シアノメチル基、アリールスルホニル基、およびアルキルスルホニル基等を挙げることができる。

【0037】また、フォトクロミック性の観点から、前記式(4)中の R^{11} および R^{12} のどちらか一方は、置換若しくは非置換のアミノ基が置換したフェニル基であるのが好適である。このときの好適な置換もしくは非置換のアミノ基を例示すると、アミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基等のアルキルアミノ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、ジ-i-プロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、ジ-t-ブチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基等のアリールアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基等を挙げることができる。

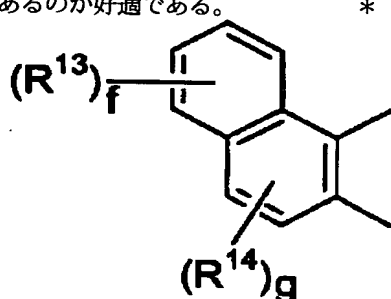
【0038】また、前記式(4)中の R^{11} および R^{12} のどちらか一方は、複素環基を構成する炭素原子の数が2~10、特に2~6である、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子でフェニル基に結合する置換もしくは非置換の複素環基、または該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基が置換したフェニル基であることが好適である。このような複素環基または縮合複素環基を例示すると、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジニル基、ピペラジノ基、N-メチルピペラジノ基、インドリニル基等の基を挙げることができる。

【0039】前記式(4)中の前記式(5)で示される2価の基は、置換基を有していてもよい2価の縮合多環式有機基であって、前記式(4)中の2H-ピラン環に縮合するベンゼン環を含む基であり、該基が結合したクロメン化合物がフォトクロミック性を示すものであれば特に限定されないが、フォトクロミック性が優れるとい

(6)

9
う観点より、下記式 (6)、(7)、(8) および
(9) で示される基であるのが好適である。

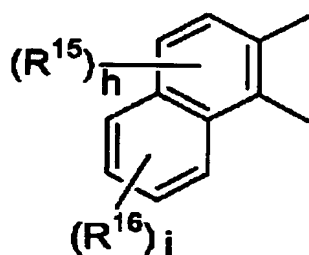
* 【0040】
* 【化6】



... (6)

【0041】

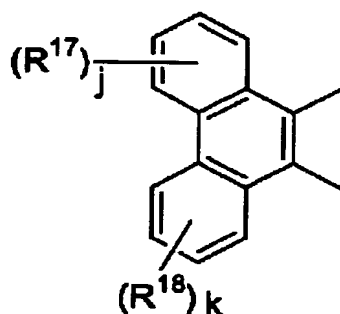
※ ※ 【化7】



... (7)

【0042】

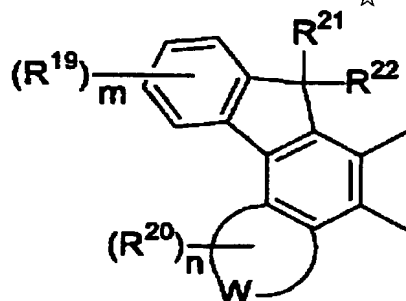
★ ★ 【化8】



... (8)

【0043】

☆ ☆ 【化9】



... (9)

【0044】ただし、上記式 (6) 中の R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アラルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリアルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいアリアル基、ハロゲン原子、窒素原子をヘテロ原子として有し該

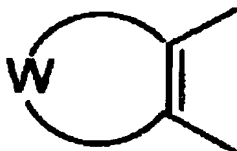
窒素原子で縮合多環式有機基の環に結合する、置換基を有していてもよい複素環基、または該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基である。 R^{13} の結合数を表す f は 0~3 の整数であり、 R^{14} の結合数を表す g は 0~2 の整数であり、 f または g がそれぞれ 2 以上であるときに複数結合する各 R^{13} または R^{14} は互いに同一でも異なってもよい。なお、上記 R^{13} および R^{14} の各基が置換基を有

11

していてもよい場合の置換基とは、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、およびハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を意味する。

【0045】また、上記式(7)中の R^{15} および R^{16} は、それぞれ上記式(6)中の R^{13} および R^{14} と同義であり、 R^{15} の結合数を表す h は0~2の整数であり、 R^{16} の結合数を表す i は0~3の整数であり、 h または i がそれぞれ2以上であるときに複数結合する各 R^{15} または R^{16} は互いに異なっているもよい。

*10



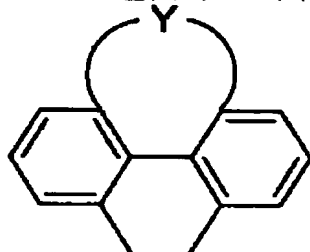
... (10)

【0049】で示される基は、芳香族炭化水素基または不飽和複素環基であり、 R^{19} および R^{20} は、それぞれ上記式(6)中の R^{13} および R^{14} と同義である。 R^{19} および R^{20} の結合数を表す m および n はそれぞれ0~3の整数であり、 m または n がそれぞれ2以上であるときに複数結合する各 R^{19} または R^{20} は互いに異なっているもよい。 R^{21} および R^{22} としては、それぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アラルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ※

※カルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、置換あるいは非置換のアミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換あるいは非置換のアリール基であるか、または互いに結合してオキシ基、置換基を有していてもよいビニレン基、置換基を有していてもよい酸素原子を1あるいは2個含む複素環基、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素環基、または下記式(11)

【0050】

【化11】

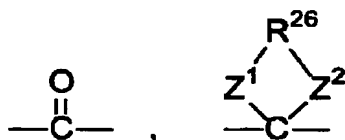
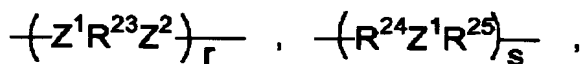
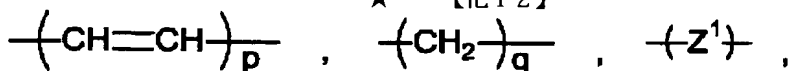


... (11)

【0051】式(11)中の-Yで示される基は、
下記式

★【0052】

★【化12】



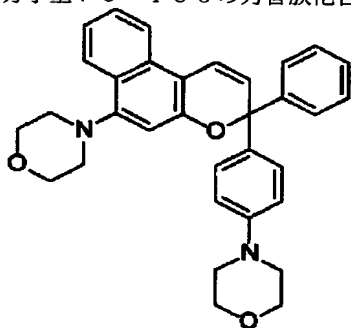
【0053】(式中、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子であり、 R^{23} 、 R^{24} 、 R

25 および R^{26} はアルキレン基であり、 p 、 q 、 r および s は、それぞれ1~4の整数である。)で示される

13

基である。)で示される基を挙げることができる。

【0054】また、前記式(4)で示されるクロメン化合物のうち、置換もしくは非置換のフェニル基を少なくとも1つ有するクロメン化合物は、クロメン化合物と芳香族化合物とを構成成分とする分子化合物を形成することができる。このような芳香族化合物としては、上記したようなクロメン化合物と分子化合物を形成し得る化合物であれば特に限定されないが、分子化合物を形成しやすいという観点から、分子量300～800のクロメン化合物に対して、特に分子量70～150の芳香族化合物*10



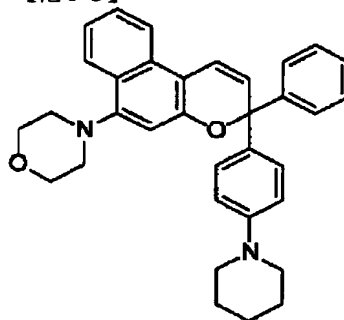
14

*物であるのが好適である。好適に使用できる芳香族化合物を具体的に例示すると、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ナフタレン、チオフェン、ピロール等を挙げることができる。

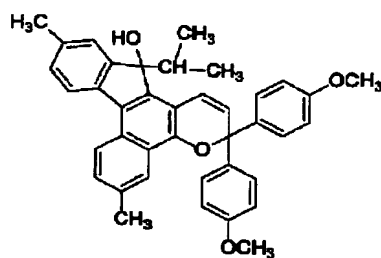
【0055】本発明でフォトクロミック化合物として好適な「置換もしくは非置換のフェニル基を少なくとも1つ有するクロメン化合物」を具体的に例示すると次のような化合物を挙げることができる。

【0056】

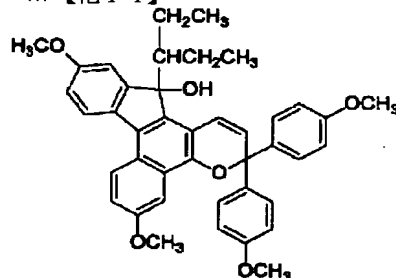
【化13】



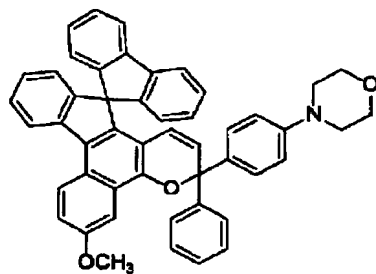
【0057】



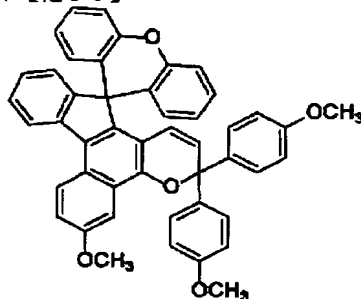
※ ※ 【化14】



【0058】



★ ★ 【化15】

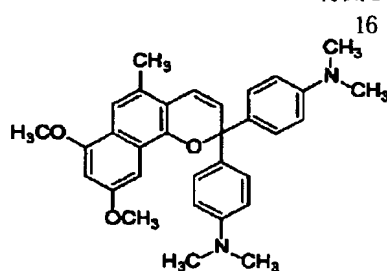
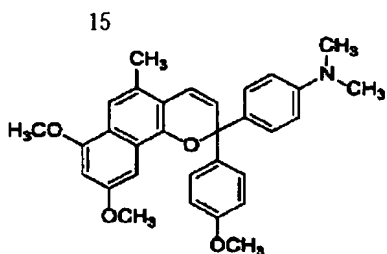


【0059】

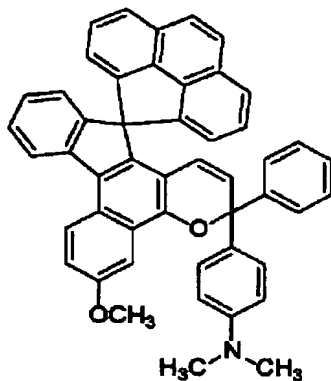
【化16】

(9)

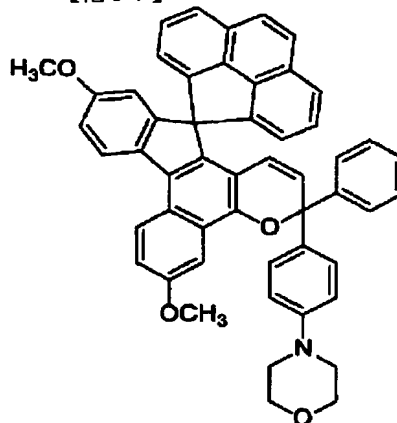
特開 2003-342310



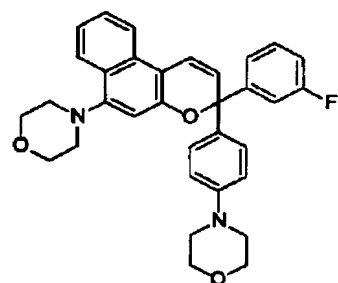
【0060】



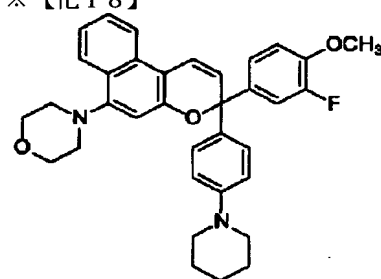
* * 【化17】



【0061】



※ ※ 【化18】



【0062】なお、上に例示したクロメン化合物は、W 098/45281号、W096/14596号、ドイツ特許公開DE19902771、およびW098/04937号等の開示されているものである。

【0063】これらフォトクロミック化合物は適切な発色色調を発現させるため、複数の種類のものを適宜混合して使用することができる。

【0064】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

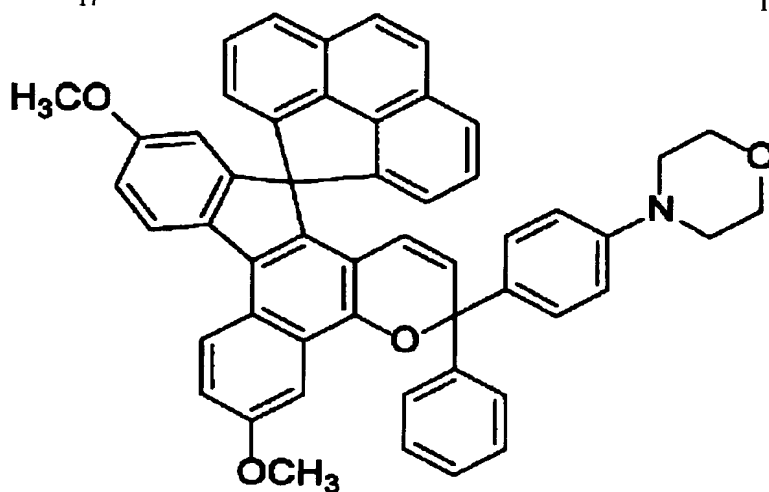
【0065】以下に使用した化合物の略号と名称を示す。

(1) フォトクロミック化合物

PC1:

【0066】

【化19】

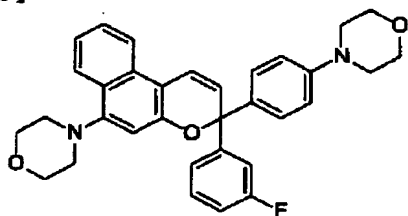


【0067】で示されるクロメン化合物とトルエンとのモル比1:1の分子化合物。

PC2:

【0068】

【化20】



【0069】で示されるクロメン化合物とトルエンとのモル比1:1の分子化合物。

(2) 芳香族基を有するラジカル重合性単量体

MA1: 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン

MA2: 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン

MA3: α-メチルスチレンダイマー

MA4: ナフタレンメタノールメタクリレート

MA5: ベンジルメタノールメタクリレート

(3) 芳香族基を有さないラジカル重合性単量体

MB1: トリエチレングリコールジメタクリレート

MB2: グリシジルメタクリレート

MB3: トリメチロールプロパントリメタクリレート

MB4: ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート (ダイセルユーシービー社、EB-1830)

MB5: ポリエチレングリコールジアクリレート (平均分子量532)

実施例1

フォトクロミック重合性組成物として、上記のラジカル重合性単量体を表1に記載した配合割合で配合した。この混合液の動粘度を、キャノン-フェンスケ粘度計を用いて測定した。測定はJISK2283に準拠し、25℃で行っ

た。得られた動粘度とあらかじめ測定した試料の比重より、式〔粘度(cP)=動粘度(cSt)×比重(g/cm³)〕を用いて試料の粘度を算出したところ131cPであった。

20 【0070】このラジカル重合性単量体の混合物100重量部に対してフォトクロミック化合物PC1を3重量部加え、十分に混合した後に、40℃のインキュベーターを用いて恒温下で静置状態で保存し、フォトクロミック化合物が析出するまでの時間を測定し、保存安定性の評価の指数とした。結果を表2に示した。

【0071】また、フォトクロミック重合性組成物を硬化して得られるフォトクロミック硬化薄膜のフォトクロミック性能の発色濃度、退色速度を評価するために、以下の方法で硬化薄膜を得た。

30 【0072】上記のフォトクロミック重合性組成物に、重合開始剤である1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(0.5重量部、安定剤であるビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートを5重量部、シランカップリング剤であるγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを7重量部、およびN-メチルジエタノールアミンを3重量部添加し、十分に混合した。光学材料としてはCR39(アクリル樹脂プラスチックレンズ)を用いた。

40 【0073】続いて上記方法で得られた混合液の約2gをMIKASA製スピンコーター1H-DX2を用いて、厚さ2mmのプラスチックレンズ(CR39)の表面にスピンコートした。この表面がコートされたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力120/cmのメタルハライドランプを用いて、3分間照射し、塗膜を硬化させた後にさらに120℃の恒温器にて1時間加熱処理を行うことでフォトクロミック硬化薄膜を得た。得られる薄膜の膜厚はスピンコートの条件によって調整が可能である。本発明においてフォトクロミック硬化薄膜の膜厚を40±1μmとなるように調整した。

【0074】上記の方法で得られた硬化薄膜のフォトク

ロミック性能を評価するために、以下に示す方法で発色濃度および退色速度を測定した。

【0075】発色濃度：フォトクロミック硬化薄膜を有するプラスチックレンズに、浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480(300W)SHL-100をエアロマスフィルター(コーニング社製)を介して20℃±1℃、重合体表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm²、245nm=24μW/cm²で120秒間照射して発色させ、このときの最大吸収波長を

(株)大塚電子工業製の分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000)により求めた。この最大吸収波長における吸光度{ε(120)}と、光照射していない状態の硬化体の該波長における吸光度{ε(0)}との差{ε(120)-ε(0)}を求めこれを発色濃度とした。この値が高いほどフォトクロミック性能が優れているといえる。

【0076】退色速度：120秒間光照射した後、光の*

*照射を止め、該硬化体の最大波長における吸光度が前記{ε(120)-ε(0)}の1/2まで低下するのに要する時間{t1/2(min)}を測定した。この時間が短いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

実施例2~6

ラジカル重合性単量体を下記表1のように配合し、実施例1と同様の手法を用いて、保存安定性、フォトクロ性を評価した。結果を表2に示した。

比較例1~3

表1に記載した配合量で、芳香族基を有するラジカル重合性単量体の含量が実施例よりも少なくなるようにラジカル重合性単量体を配合した。実施例1と同様に保存安定性、フォトクロ性の評価を行った結果を表2に示した。

【0077】

【表1】

	ラジカル重合性単量体		粘度/25℃ (cP)	クロメン化合物 (重量部)
	芳香族基を含む単量体 (重量部)	芳香族基を含まない単量体 (重量部)		
実施例 1	MA1 50	MB2/MB3/MB4/MB5 10/15/10/15	131	PC1 3
実施例 2	MA2/MA3/MA4 20/20/15	MB1/MB2/MB5 10/15/20	210	PC1 3
実施例 3	MA1/MA2 45/10	MB3/MB4/MB5 25/6/15	88	PC2 3
実施例 4	MA1/MA5 60/10	MB2/MB4/MB5 15/10/5	112	PC1 3
実施例 5	MA2/MA3 40/15	MB2/MB4/MB5 10/30/5	420	PC2 3
実施例 6	MA1/MA3/MA5 35/15/15	MB3/MB4/MB5 25/15/10	173	PC1/PC2 3/2
比較例 1	MA1 35	MB2/MB3/MB4/MB5 15/25/10/15	140	PC1 3
比較例 2	MA1/MA2 25/10	MB3/MB4/MB5 35/10/20	105	PC2 3
比較例 3	MA1/MA5 10/10	MB2/MB3/MB4/MB5 20/20/15/25	186	PC1/PC2 3/2

【0078】

40 【表2】

	21		22
	保存安定期間 (時間)	発色濃度 (Abs.)	退色速度 (分)
実施例 1	42	0.84	1.1
実施例 2	52	0.92	0.9
実施例 3	48	1.21	1.9
実施例 4	280	1.02	0.9
実施例 5	50	1.33	1.8
実施例 6	105	0.75	1.0
比較例 1	14	0.54	2.4
比較例 2	16	0.75	4.1
比較例 3	3	0.43	2.1

【0079】比較例に示すように、芳香族基を有するラジカル重合性単量体の割合の合計が50重量%未満である組成では保存安定期間が短いために保存安定性が悪く、またフォトクロミック性能は満足のできるものではなかった。これに対し実施例1～6では、保存安定性に優れ、かつフォトクロミック性能も優れており、本発明の効果が充分に発揮されている。

【0080】

*

*【発明の効果】本発明は、フォトクロミック化合物とラジカル重合性単量体との重合性組成物において、芳香族基を有するラジカル重合性単量体を特定量使用することによって、フォトクロミック化合物の析出を防いで保存安定性を向上させることができる。また、重合性組成物を重合したフォトクロミック重合体は、フォトクロミック作用の発色濃度および退色速度に優れる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H123 AA00 AA09 AA19 AA60
 4J011 AA05 PA30 PA35 PA43 PB40
 QA07 QA09 QA13 QA18 QA34
 QA46
 4J027 AC03 AC04 AC06 AC09 CA25
 CA29 CA34 CC02 CC03 CD04
 4J100 AL08P AL66P BA07P BA09P
 BC43P BC45P BC54P CA01
 CA04 DA65 JA32 JA33